

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24. 6. 2004

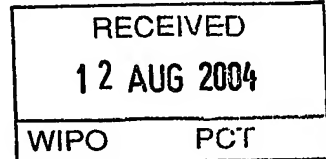
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 9 月 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 1 1 8 1 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 1 1 8 1 1]

出 願 人
Applicant(s): T D K 株式会社

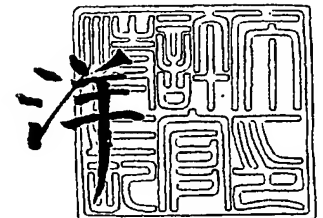



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川





【書類名】 特許願
【整理番号】 99P05961
【提出日】 平成15年 9月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01F 1/053
C22C 38/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】 日▲高▼ 徹也

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】 坂本 健

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】 中山 靖之

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】 山本 智実

【特許出願人】
【識別番号】 000003067
【氏名又は名称】 T D K株式会社

【代理人】
【識別番号】 100100077
【弁理士】
【氏名又は名称】 大場 充

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 085823
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

$R_2T_{14}B$ 化合物（ただし、 R は Y を含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上、 T は Fe 又は Fe 及び Co を必須とする 1 種又は 2 種以上の遷移金属元素）からなる主相結晶粒と、前記主相結晶粒より R を多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体からなる磁石素体と、前記磁石素体表面に被覆された保護膜とを備え、

前記磁石素体の中心部に比べて水素濃度が高くかつ前記磁石素体の表面から前記磁石素体の内部に向けて水素濃度が連続的に減少する水素リッチ層が前記磁石素体の表層部に存在することを特徴とする $R-T-B$ 系永久磁石。

【請求項 2】

前記水素リッチ層は水素濃度が 1000 ppm 以上の領域を有することを特徴とする請求項 1 に記載の $R-T-B$ 系永久磁石。

【請求項 3】

水素濃度が 1000 ppm 以上の領域が $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さを有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の $R-T-B$ 系永久磁石。

【請求項 4】

前記保護膜が電解金属メッキであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の $R-T-B$ 系永久磁石。

【書類名】明細書

【発明の名称】R-T-B系永久磁石

【技術分野】

【0001】

本発明は、R-T-B系永久磁石の耐食性の向上に関するものである。

【背景技術】

【0002】

$R_2T_{14}B$ 型金属間化合物を主相とするR-T-B系永久磁石（RはYを含む希土類元素の1種又は2種以上であり、TはFe又はFeとCo）は、磁気特性に優れていること、主成分であるNdが資源的に豊富で比較的安価であることから、各種電気機器に使用されている。

優れた磁気特性を有するR-T-B系永久磁石にもいくつかの解消すべき技術的な課題がある。その一つが耐食性である。つまり、R-T-B系永久磁石は、主構成元素であるR及びFeが酸化されやすい元素であるために耐食性が劣るのである。そのため、磁石表面に腐食防止のための保護膜を形成している。保護膜としては、樹脂コーティング、クロメート膜あるいはメッキなどが採用されているが、特にNiメッキに代表される金属皮膜をメッキする方法が耐食性および耐磨耗性等に優れており多用されている。

【0003】

特許文献1～3にR-T-B系永久磁石のメッキに関して興味深い開示がなされている。

特許文献1は、R-T-B系永久磁石は水素吸蔵性が高く、水素吸蔵によって脆化する性質があるので、NiまたはNi合金メッキ法を採用すると、R-T-B系永久磁石中にメッキ時に発生する水素が吸蔵されてメッキ界面で脆化割れを起こし、メッキ剥離を起こして耐食性を維持できなくなることにより、以下の提案を行っている。すなわち、NiまたはNi合金メッキを施したR-T-B系永久磁石を、600℃以上800℃未満の温度において真空加熱することにより、メッキ工程で磁石中又はメッキ層中に吸蔵された水素を追い出し、例えば永年の使用の途中でメッキ層中の水素が磁石中に拡散するのを防ぎ、磁石界面の水素脆化を防ぐことを提案している。

【0004】

特許文献2は、例えば電解メッキによるNi被膜を形成した磁石を着磁して磁気特性を評価すると減磁曲線の角形性が著しく低下するが、その原因がコーティング後の磁石素体と被膜に含まれる水素量の増加にあることを指摘している。そこで、特許文献2は保護膜形成の手段として無電解メッキ、または気相メッキを採用し、かつ、磁石素体と被膜に含まれる水素量を100ppm以下に制御することを提案している。

【0005】

また特許文献3は、R-T-B系永久磁石の熱減磁がメッキ膜中に含まれる含有水素量に依存して大きく変化することを発見したことに基づいて、R-T-B系永久磁石におけるメッキに含有される水素量を100ppm以下に低減することを提案している。

【0006】

【特許文献1】特開平5-226125号公報

【特許文献2】特開2001-135511号公報

【特許文献3】特開2001-210504号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1によれば水素量が減少するものの、600℃以上800℃未満の温度における真空加熱によって磁気特性が低下する傾向にあるとともにメッキ膜を劣化させるおそれがある。メッキ膜の劣化は、耐食性の低下を惹起するため、メッキ膜本来の目的に違背しかねない。特許文献2は、R-T-B系永久磁石において最も有効な保護膜である電解メッキを対象としていない。特許文献3によれば、低い電流密度及び低い電圧で電解メッキ

を施す必要があり、生産効率が相当程度低下するおそれがあるとともに、電解メッキによる保護膜の耐食性に対しての配慮がなされていない。

本発明は、このような技術的課題に基づいてなされたもので、電解メッキによる保護膜形成に対しても適用することが可能であり、かつ生産効率をほとんど低下させることなく、保護膜形成の本来の目的である耐食性を十分に確保することのできる R-T-B 系永久磁石を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、電解メッキにより保護膜を形成した R-T-B 系永久磁石に含まれる水素について詳細な検討を行った。その結果、特許文献 2 が指摘している 100 ppm を超えて R-T-B 系永久磁石の表面に水素が存在していても、特定の存在形態で水素が存在している場合に電解メッキ膜による耐食性を向上できることを知見した。

本発明は以上の知見に基づくものであり、 $R_2T_{14}B$ 化合物（ただし、R は Y を含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上、T は Fe 又は Fe 及び Co を必須とする 1 種又は 2 種以上の遷移金属元素）からなる主相結晶粒と、主相結晶粒より R を多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体からなる磁石素体と、磁石素体表面に被覆された保護膜とを備え、磁石素体の中心部に比べて水素濃度が高くかつ磁石素体の表面から磁石素体の内部に向けて水素濃度が連続的に減少する水素リッチ層が磁石素体の表層部に存在することを特徴とする R-T-B 系永久磁石である。

本発明の R-T-B 系永久磁石において、水素リッチ層は水素濃度が 1000 ppm 以上の領域を有することが望ましい。また、水素濃度が 1000 ppm 以上の領域は 300 μm 以下の厚さとするのが望ましい。さらに本発明において、保護膜は電解金属メッキとすることができる。

【発明の効果】

【0009】

以上の本発明によれば、電解メッキによる保護膜形成に対しても適用することが可能であり、かつ生産効率をほとんど低下させることなく、保護膜形成の本来の目的である耐食性を十分に確保することのできる R-T-B 系永久磁石を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

＜水素リッチ層＞

本発明の R-T-B 系永久磁石 1 は、図 1 に示すように、磁石素体 2 と、磁石素体 2 の表面に被覆された保護膜 4 を備えている。磁石素体 2 の表層部には本発明の特徴である水素リッチ層 3 が存在している。ここで、水素がリッチとは、磁石素体 2 内部の水素濃度よりも当該表層部の水素濃度が高いことを意味する。また、この水素リッチ層 3 は、磁石素体 2 の表面から磁石素体 2 内部に向けて水素濃度が連続的に減少している。しかも、水素リッチ層 3 は、保護膜 4 側から所定の領域まで 1000 ppm 以上の水素を含んでおり、さらに 1000 ppm 以上の水素濃度を有するのは、保護膜 4 側から 300 μm の範囲であることが望ましい。このような水素リッチ層 3 が存在することにより耐食性が向上する。

【0011】

水素リッチ層 3 を水素濃度が連続的に減少する形態とするためには、電解メッキにより保護膜 4 を形成する場合にはその電流密度その他の条件を調整すればよい。具体的には、後述する実施例を参照することにより明らかとなろう。本発明による水素リッチ層 3 は、以上のように電解メッキにより形成することができるが、保護膜 4 形成の前処理として行うことのある酸エッチングによっても形成することができる。したがって、本発明は酸によるエッチングを行った後に電解メッキ以外の保護膜 4 を形成する形態を包含している。

【0012】

＜保護膜＞

本発明はその表面に電解メッキによる保護膜 4 を形成することができる。保護膜 4 の材

質としては、Ni、Ni-P、Cu、Zn、Cr、Sn、Alのいずれかを用いることができるし、他の材質を用いることもできる。また、これらの材質を複層として被覆することもできる。

電解メッキによる保護膜4は本発明の典型的な形態であるが、他の手法による保護膜4を設けることもできる。ただし、水素リッチ層3の存在が前提である。他の手法による保護膜4としては、無電解メッキ、クロメート処理をはじめとする化成処理及び樹脂塗装膜のいずれか又は組み合わせが実用的である。

保護膜4の厚さは、磁石素体2のサイズ、要求される耐食性のレベル等によって変動させる必要があるが、1~100 μm の範囲で適宜設定すればよい。望ましい保護膜4の厚さは1~50 μm である。

【0013】

<化学組成>

以下、本発明が対象とするR-T-B系永久磁石の望ましい化学組成について説明する。

本発明のR-T-B系永久磁石は、希土類元素(R)を27.0~35.0wt%含有する。

ここで、希土類元素は、Yを含む希土類元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb及びLu)の1種又は2種以上である。希土類元素の量が27.0wt%未満であると、軟磁性を持つ $\alpha\text{-Fe}$ などが析出し、保磁力が著しく低下する。また、27.0wt%未満では、焼結性が劣ってくる。一方、希土類元素が35.0wt%を超えるとRリッチ相の量が多くなることにより耐食性が劣化するとともに、主相である $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 結晶粒の体積比率が低下し、残留磁束密度が低下する。したがって、希土類元素の量は27.0~35.0wt%とする。望ましい希土類元素の量は28.0~33.0wt%、さらに望ましい希土類元素の量は29.0~31.0wt%である。

【0014】

Rの中ではNdやPrが最も磁気特性のバランスが良いことと、資源的に豊富で比較的安価であることから、希土類元素としての主成分をNdやPrとすることが好ましい。またDyやTbは異方性磁界が大きく、保磁力を向上させる上で有効である。よって、希土類元素としてNdやPr及びDyやTbを選択し、NdやPr及びDyやTbの合計を27.0~35.0wt%とすることが望ましい。DyやTbは、残留磁束密度及び保磁力のいずれを重視するかによって上記範囲内においてその量を定めることが望ましい。つまり、高い残留磁束密度を得たい場合にはDyとTbの合計量を0.1~4.0wt%とし、高い保磁力を得たい場合にはDyとTbの合計量を4.0~12.0wt%とすることが望ましい。

【0015】

本発明のR-T-B系永久磁石は、ホウ素(B)を0.5~2.0wt%含有する。Bが0.5wt%未満の場合には高い保磁力を得ることができない。ただし、Bが2.0wt%を超えると残留磁束密度が低下する傾向がある。したがって、上限を2.0wt%とする。望ましいBの量は0.5~1.5wt%、さらに望ましいBの量は0.9~1.1wt%である。

【0016】

本発明のR-T-B系永久磁石は、Nb:0.1~2.0wt%、Zr:0.05~0.25wt%、Al:0.02~2.0wt%、Co:0.3~5.0wt%及びCu:0.01~1.0wt%の1種又は2種以上の含有を許容する。これらは、Feの一部を置換する元素として位置付けられている。

Nbは低酸素の焼結体を得る際に結晶粒の成長を抑制し、保磁力向上の効果を有する。Nbは過剰に添加しても焼結性には影響を与えないが、残留磁束密度の低下が顕著となる。したがって、Nbの含有量は0.1~2.5wt%とする。望ましいNbの含有量は0.3~2.0wt%、さらに望ましいNbの含有量は0.3~1.5wt%である。

ZrはR-T-B系永久磁石の着磁特性向上を図るために有効である。また、R-T-B系永久磁石の磁気特性を向上するために酸素含有量を低減する際に、焼結過程での結晶粒の異常成長を抑制する効果を発揮し、焼結体の組織を均一かつ微細にする。したがって、Zrは酸素量が低い場合にその効果が顕著になる。しかし、Zrを過剰に添加すると焼結性を低下させる。Zrの望ましい量は0.05~0.20wt%である。

【0017】

Alは保磁力の向上に効果がある。また、高い保磁力を得ることのできる時効処理の温度範囲を拡大する効果を有している。また、本発明のR-T-B系永久磁石を後述する混合法によって製造する場合に、高R合金に添加すると粉碎性を向上することができる。しかし、Alの過剰な添加は残留磁束密度の低下を招くため、0.02~2.0wt%とする。望ましいAlの含有量は0.05~1.0wt%、さらに望ましいAlの含有量は0.05~0.5wt%である。

Coはキュリー温度の向上及び耐食性の向上に効果がある。また、Cuと複合添加することにより、高い保磁力が得られる時効処理温度範囲が拡大するという効果をも有する。しかし、過剰の添加は保磁力の低下を招くとともに、コストを上昇させるため、0.3~5.0wt%とする。望ましいCoの含有量は0.3~3.0wt%、さらに望ましいCoの含有量は0.3~1.0wt%である。

CuはAlと同様に保磁力の向上に効果がある。Alよりも少量で保磁力向上の効果があり、かつ効果が飽和する量がAlよりも低い点がAlとの相違点である。Cuの過剰な添加は残留磁束密度の低下を招くため、0.01~1.0wt%とする。望ましいCuの含有量は0.01~0.5wt%、さらに望ましいCuの含有量は0.02~0.2wt%である。

上記元素以外の元素を含有することを本発明は許容する。例えば、Ga、Bi、Snを適宜含有することが本発明にとって望ましい。Ga、Bi、Snは保磁力の向上と保磁力の温度特性向上に効果がある。ただし、これらの元素の過剰な添加は残留磁束密度の低下を招くため、0.02~0.2wt%とすることが望ましい。また、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Ni、Si、Hfの1種又は2種以上を含有させることもできる。

【0018】

<製造方法>

本発明のR-T-B系永久磁石は、よく知られているように、 $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒からなる主相と、この主相よりもRを多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体から構成される。この焼結体を得るための好適な製造方法について説明する。

【0019】

原料合金は、真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中でストリップキャストイング、その他公知の溶解法により作製することができる。 $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒を主体とする合金（低R合金）と、低R合金よりRを多く含む合金（高R合金）とを用いる所謂混合法で本発明にかかるR-T-B系永久磁石を製造する場合も同様である。混合法の場合には、低R合金には、希土類元素、Fe、Co及びBの他に、Cu及びAlを含有させることができる。また、高R合金には、希土類元素、Fe、Co及びBの他に、Cu及びAlを含有させることができる。

【0020】

原料合金は粉碎工程に供される。混合法による場合には、低R合金及び高R合金は別々に又は一緒に粉碎される。粉碎工程には、粗粉碎工程と微粉碎工程とがある。まず、原料合金を、粒径数百 μm 程度になるまで粗粉碎する。粗粉碎は、スタンプミル、ジョークラッシャー、ブラウンミル等を用い、不活性ガス雰囲気中にて行なうことが望ましい。粗粉碎に先立って、原料合金に水素を吸蔵させた後に放出させることにより粉碎を行なうことが効果的である。この水素粉碎を粗粉碎と位置付けて、機械的な粗粉碎を省略することもできる。

【0021】

粗粉碎工程後、微粉碎工程に移る。微粉碎には主にジェットミルが用いられ、粒径数百 μm 程度の粗粉碎粉末を、平均粒径 $2\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 8\mu\text{m}$ とする。ジェットミルは、高圧の不活性ガスを狭いノズルより開放して高速のガス流を発生させ、この高速のガス流により粗粉碎粉末を加速し、粗粉碎粉末同士の衝突やターゲットあるいは容器壁との衝突を発生させて粉碎する方法である。

【0022】

混合法による場合、2種の合金を混合するタイミングは限定されるものではないが、微粉碎工程において低R合金及び高R合金を別々に粉碎した場合には、微粉碎された低R合金粉末及び高R合金粉末とを好ましくは不活性ガス雰囲気中で混合する。低R合金粉末及び高R合金粉末の混合比率は、重量比で $80:20\sim 97:3$ 程度とすればよい。低R合金及び高R合金と一緒に粉碎する場合の混合比率も同様である。微粉碎時に、ステアリン酸亜鉛等の粉碎助剤を $0.01\sim 0.3\text{wt}\%$ 程度添加することにより、次の磁場中成形時に配向性の高い微粉を得ることができる。

以上のようにして得られた微粉末は磁場中成形に供される。この磁場中成形は、 $960\sim 1360\text{kA/m}$ ($12\sim 17\text{kOe}$) 前後の磁場中で、 $68.6\sim 147\text{MPa}$ ($0.7\sim 1.5\text{t/cm}^2$) 前後の圧力で行なえばよい。

【0023】

磁場中成形後、その成形体を真空又は不活性ガス雰囲気中で焼結する。焼結温度は、組成、粉碎方法、平均粒径と粒度分布の違い等、諸条件により調整する必要があるが、 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ で $1\sim 10$ 時間程度焼結すればよい。焼結工程の前に成形体に含まれている粉碎助剤、ガスなどを除去する処理を行なってもよい。焼結後、得られた焼結体に時効処理を施すことができる。この工程は、保磁力を制御する重要な工程である。時効処理を2段に分けて行なう場合には、 800°C 近傍、 600°C 近傍での所定時間の保持が有効である。 800°C 近傍での熱処理を焼結後に行なうと、保磁力が増大するため、混合法においては特に有効である。また、 600°C 近傍の熱処理で保磁力が大きく増加するため、時効処理を1段で行なう場合には、 600°C 近傍の時効処理を施すとよい。

【0024】

焼結体を得た後に、保護膜を形成する。保護膜の形成は、保護膜の種類に応じて公知の手法に従って行なえばよい。例えば、電解メッキの場合には、焼結体加工、バレル研磨、脱脂、水洗、エッチング（例えば硝酸）、水洗、電解メッキによる成膜、水洗、乾燥という常法を採用することができる。ここで、エッチング、電解メッキの条件を操作することにより、水素リッチ層の性状を制御することができる。

【0025】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて詳細に説明する。

【実施例1】

【0026】

所定の組成を有する薄帯状合金をストリップキャスト法で作製した。この薄帯状合金に室温にて水素を吸蔵させた後、Ar雰囲気中で $400\sim 700^\circ\text{C}$ 前後まで昇温して脱水素を行なうことにより粗粉末を得た。

ジェットミルを用いてこの粗粉末を微粉碎した。微粉碎は、ジェットミル内を N_2 ガスで置換した後に高圧 N_2 ガス気流を用いて行った。得られた微粉末の平均粒径は $4.0\mu\text{m}$ であった。なお、微粉碎を行なう前に粉碎助剤としてステアリン酸亜鉛を $0.01\sim 0.10\text{wt}\%$ 添加した。

【0027】

得られた微粉末を 1200kA/m (15kOe) の磁場中で 98MPa (1.0ton/cm^2) の圧力で成形して成形体を得た。この成形体を真空中において、 1030°C で4時間焼結した後に、急冷した。次いで得られた焼結体に $850^\circ\text{C}\times 1$ 時間と $540^\circ\text{C}\times 1$ 時間（ともにAr雰囲気中）の2段時効処理を施した。焼結体の組成を分析したところ、表1に示す結果が得られた。

【0028】

【表1】

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	Dy (wt%)	Tb (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Zr (wt%)	Nb (wt%)	Fe
組成 A	24.5	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	—	bal.
組成 B	25.0	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	0.15	—	bal.
組成 C	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.25	0.5	0.10	—	—	bal.
組成 D	22.0	—	7.5	—	1.0	0.25	0.5	0.07	—	0.7	bal.
組成 E	24.5	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	0.05	—	bal.
組成 F	24.5	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	0.30	—	bal.
組成 G	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	0.2	bal.
組成 H	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	1.5	bal.
組成 I	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	2.3	bal.
組成 J	28.5	—	1.0	1.0	1.0	0.25	0.5	0.10	0.20	—	bal.
組成 K	30.5	—	—	—	1.0	0.2	0.5	0.10	0.20	—	bal.

【0029】

また、各焼結体の磁気特性を測定したところ、表2に示すような結果が得られた。

さらに、各焼結体を20mm×20mm×7mm（磁化容易軸方向）の寸法に加工後、試料No. 1～18については厚さ10μmのNiメッキを、また試料No. 19については厚さ5μmのCuメッキ及び厚さ5μmのNiメッキを順次、さらに試料No. 20については厚さ5μmのCuメッキ、厚さ5μmのNiメッキ及び厚さ1μmのSnメッキを順次施した。なお、各種メッキ膜は下記のワット浴を用い下記の条件による電解メッ

キ法によって形成した。

【0030】

ワット浴

メッキ液組成：硫酸ニッケル・6水和物	280g/l
塩化ニッケル・6水和物	40g/l
ホウ酸	40g/l
ナフタレンジスルホン酸ナトリウム	2g/l
2-ブチン1,4-ジオール	0.1g/l

pH: 4

【0031】

- 試料No. 1 電流密度 0.2 A/dm^2 (浴温 35°C) で300分成膜を施した。
 試料No. 2 電流密度 0.4 A/dm^2 (浴温 35°C) で150分成膜を施した。
 試料No. 3 電流密度 0.6 A/dm^2 (浴温 50°C) で100分成膜を施した。
 試料No. 4 電流密度 1.0 A/dm^2 (浴温 50°C) で60分成膜を施した。
 試料No. 5 電流密度 1.5 A/dm^2 (浴温 50°C) で40分成膜を施した。
 試料No. 6 電流密度 3.0 A/dm^2 (浴温 50°C) で20分成膜を施した。
 試料No. 7 電流密度 5.0 A/dm^2 (浴温 60°C) で15分成膜を施した。
 試料No. 8 電流密度 8.0 A/dm^2 (浴温 60°C) で8分成膜を施した。
 他の試料：それぞれ電流密度 $0.5 \sim 3.0 \text{ A/dm}^2$ で200～20分成膜した。

【0032】

また、水素リッチ層における水素量の絶対値の分析はメッキ膜を剥離させた後、表面から順次一定厚を削り落とし、それをガス分析した。その結果を表2に示す。なお、保護膜の剥離、表面からの削り落としは、不活性ガス雰囲気中で行った。水素リッチ層の水素含有量の上限は 4000 ppm 程度であった。

さらに、試料No. 1～20について水素濃度プロファイルを観察した。観察は、メッキ膜の厚さ方向に対して所定の角度だけ傾斜させて試料を斜めに研磨した面に対しSIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) を用いた面分析によって行った。その結果、表2にも示すように、試料No. 2～20は磁石素体表面から磁石素体内部に向けて水素濃度が連続的に減少するプロファイルを示し、かつこの間の水素濃度は磁石素体の中心部の水素濃度 (表面から $500 \mu\text{m}$ の位置における水素濃度と同等) より高いのに対して、試料No. 1は水素濃度が磁石素体全体でほぼ一定であることが確認された。

【0033】

次いで、試料No. 1～20に対して熱衝撃試験を行った。なお、熱衝撃試験は、大気中において、 -40°C で30分間保持した後に 110°C まで加熱して30分保持するというサイクルを100回繰返すものである。熱衝撃試験前後の試料 (各10ヶ) について、メッキ膜の剥離強度を測定した。その結果を表2にあわせて示す。なお、メッキ膜の剥離強度は、(株)山本鍍金試験器製のメッキ密着強度試験器を用いて測定した。

さらに、試料No. 1～20に対して耐食性試験を行った。なお、耐食性試験は、2気圧、 120°C 、湿度100%の環境下に試料 (各100ヶ) を放置し、1500時間後に試料を取り出して、目視により異常 (メッキの膨れ、剥離の有無) の有無を確認するものである。その結果 (異常が確認された個数) を表2に示す。

【0034】

【表2】

試料 No.	合金組成	めっき	水素濃度 プロファイル	水素リッチ層厚さ (水素1000ppm以上) [μm]	表面から500 μm 位置の水素濃度 [ppm]	剥離強度[N/m]			耐食性	磁気特性		
						熱衝撃 試験前	熱衝撃 試験後	変化率 [%]		Br [T]	HcJ [kA/m]	Hk/Hcj [%]
1	組成A	電解Ni	一定	0	25	83	80	-3.6	5/100	1.473	907	96.0
2			連続的に 減少	20	20	125	122	-2.4	0/100			
3				40	10	124	126	1.6	0/100			
4				100	15	130	128	-1.5	1/100			
5				160	20	126	127	0.8	2/100			
6				200	25	120	117	-2.5	2/100			
7				250	45	108	102	-5.6	3/100			
8				330	70	98	79	-19.4	5/100			
9	組成B	電解Ni	連続的に 減少	45	45	135	129	-4.4	0/100	1.460	945	97.5
10	組成C			20	20	130	130	0	0/100	1.431	2020	96.2
11	組成D			22	22	132	130	-1.5	0/100	1.220	2325	98.3
12	組成E			40	40	122	123	0.8	0/100	1.475	879	94.9
13	組成F			20	20	125	122	-2.4	0/100	1.461	922	92.8
14	組成G			20	20	134	130	-3.0	0/100	1.324	2040	96.7
15	組成H			20	20	124	122	-1.6	0/100	1.297	2115	97.3
16	組成I			20	20	133	130	-2.3	0/100	1.259	2190	97.3
17	組成J			50	20	133	129	-3.0	0/100	1.424	1405	98.1
18	組成K			50	25	127	128	0.8	0/100	1.451	925	97.6
19	組成A			40	15	200	194	-3.0	0/100	-	-	-
20	組成A			40	15	212	208	-1.9	0/100	-	-	-

* 熱衝撃試験: $-40^{\circ}\text{C} \rightleftharpoons 110^{\circ}\text{C}$ (30分保持) のサイクルを100回繰返す

【0035】

表2より、磁石素体表面から磁石素体内部に向けて水素濃度が連続的に減少するプロファイルを示すと、熱衝撃試験後におけるメッキ膜の密着性が高いことがわかる。

また、水素濃度が1000ppm以上を示す水素リッチ層の厚さが20 μ m、40 μ mと厚くなるにつれて耐食性が向上することがわかる。ただし、水素濃度が1000ppm以上を示す水素リッチ層が100 μ mを超え厚くなるにつれて耐食性が劣化し、厚さが300 μ mを超えると水素濃度が1000ppm以上を示す水素リッチ層が存在しない場合と耐食性が同程度になる。

以上の結果より、メッキ膜形成の条件を制御することによって水素濃度プロファイルを磁石素体表面から磁石素体内部に向けて水素濃度が連続的に減少する形態とし、さらに水素濃度が1000ppm以上を示す水素リッチ層の厚さを所定範囲とすることにより、熱衝撃を受けた後のメッキ膜の密着性の低下を抑制して耐食性を向上できることがわかった。

以上の結果は、表2より、組成A以外の組成を有するR-T-B系永久磁石、さらにはNiメッキ以外のメッキを施した場合にも有効であることが表2から理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明によるR-T-B系永久磁石の構成を模式的に示した断面図である。

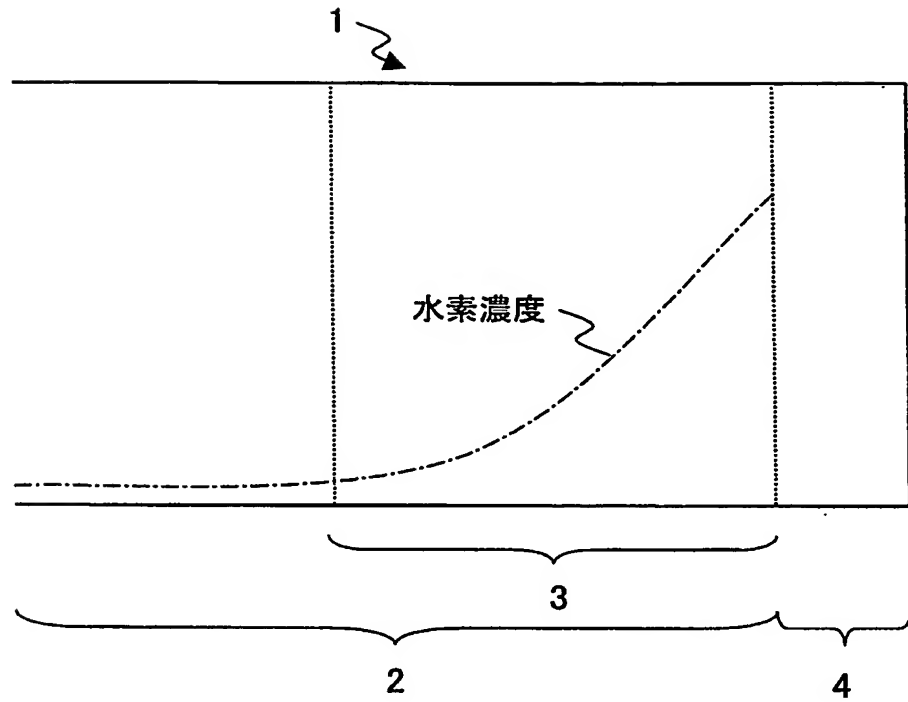
【符号の説明】

【0037】

1…R-T-B系永久磁石、2…磁石素体、3…水素リッチ層、4…保護膜



【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電解メッキによる保護膜形成に対しても適用することが可能であり、かつ生産効率をほとんど低下させることなく、保護膜形成の本来の目的である耐食性を十分に確保することのできる R-T-B 系永久磁石を提供する。

【解決手段】 $R_2T_{14}B$ 化合物（ただし、R は Y を含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上、T は Fe 又は Fe 及び Co を必須とする 1 種又は 2 種以上の遷移金属元素）からなる主相結晶粒と、主相結晶粒より R を多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体からなる磁石素体 2 と、磁石素体 2 表面に被覆された保護膜 4 とを備え、磁石素体 2 の中心部に比べて水素濃度が高くかつ磁石素体 2 の表面から磁石素体 2 の内部に向けて水素濃度が連続的に減少する水素リッチ層 3 が磁石素体 2 の表層部に存在する R-T-B 系永久磁石 1 とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 1 1 8 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 6 月 2 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

氏 名

T D K 株式会社